

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBl. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

AUSGEGEBEN AM
22. JUNI 1953



DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTCHRIFT

Nr. 880 588
KLASSE 120 GRUPPE 11
D 5814 IV d / 120

Dr.-Ing. Heinrich Brendlein, Wolfgang bei Hanau
ist als Erfinder genannt worden

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt/M.

Verfahren zur Herstellung von Ameisensäurealkylestern

Zusatz zum Patent 863 046

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 3. August 1943 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Das Hauptpatent hat angefangen am 6. Dezember 1942
Patentanmeldung bekanntgemacht am 16. Oktober 1952
Patenterteilung bekanntgemacht am 7. Mai 1953

Im Patent 863 046 ist ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Ameisensäurealkylestern beschrieben worden. Dieses Verfahren besteht darin, daß man die Reaktionsbedingungen, insbesondere Druck und Temperatur, so wählt, daß mindestens so viel des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, daß die als Katalysatoren verwendeten Metallalkylate in Lösung gehalten und das Kohlenoxyd mit einem Partialdruck bis zu 30 at und die Alkylatlösung im Gegenstrom miteinander umgesetzt werden, wobei die gebildeten Ameisensäureester von dem im Überschuß angewandten Kohlenoxyd aus der Reaktionszone entfernt werden, während die Katalysatorlösung kontinuierlich in einem besonderen Kreislauf geführt und hierbei erneuert wird.

Es wurde nunmehr gefunden, daß man noch wesentlich bessere Ergebnisse erzielt, wenn man in die Umsetzungszone Kohlenoxyd bzw. kohlenoxydhaltige Gase sowie die betreffenden aliphatischen Alkohole, wie Methanol, welche Alkalimetalle, Erdalkalimetalle bzw. deren Alkoholate gelöst enthalten, kontinuierlich derart einführt, daß sowohl die Alkylatlösung als auch das Kohlenoxyd im Gleichstrom, und zwar in Richtung von unten nach oben durch das Reaktionsgefäß strömt. An und für sich hätte man das Gegenteil erwarten sollen, da auch im vorliegenden Fall der Gegenstrom vorteilhaft wäre, weil hierbei bessere Reaktionsbedingungen zu erwarten wären. Umfangreiche Versuche haben jedoch gezeigt, daß durch die vorliegende Arbeitsweise etwaige Umsatzverminde-

2

runge und Störungen des kontinuierlichen Betriebes, wie sie früher vorkamen, praktisch vermieden werden, wenn man gemäß dem neuen Verfahren arbeitet. Im übrigen arbeitet man in der gleichen Weise, wie dies im Patent 863 046 beschrieben ist.

Beispiel

Zur kontinuierlichen Herstellung von Methylformiat kam der in der Abbildung schematisch dargestellte Reaktionssturm 1 zur Anwendung. Er bestand aus einem 8 m langen druckfesten eisernen Rohr von 35 cm lichter Weite und war mit eisernen Füllkörpern besetzt. Das obere Ende des Reaktionssturmes mündete in einen 45 cm hohen Dampfdom 2 mit einer lichten Weite von 18,5 cm ein. An dem Dampfdom wurden zwei Schaugläser angebracht, die es gestatten, den Flüssigkeitsstand auf einer bestimmten Höhe zu halten. Am unteren Teil des Reaktionssturmes 1, der übrigens ebenso wie der Dampfdom gegen Wärmeabgabe gut isoliert war, wurden Methanol, Natriumethylat und Kohlenoxyd eingepumpt. Das Natriumethylat wurde, wie aus der Zeichnung ersichtlich, in dem Rührwerksbehälter 3 aus Methanol und metallischem Natrium hergestellt und gelangte über die Methylatpumpe 4 in den Reaktionssturm. Das Methanol floß aus dem Behälter 5 der Methanolvorwärmer 7 mit einer Temperatur von 85 bis 90° in den Reaktionssturm gefördert.

Ferner wurde die gesamte im Reaktionssturm vorhandene Flüssigkeit mittels der Flüssigkeitsumwälzpumpe 8 mit einer Geschwindigkeit von 15 Stundenliter so umgewälzt, daß der Flüssigkeitsstrom von unten nach oben durch den Reaktionssturm geleitet wurde. In der gleichen Strömungsrichtung wie die Flüssigkeit wurde Kohlenoxyd, von der Gasumwälzpumpe 9 kommend, durch den Kohlenoxydvorwärmer 10 mit einer Geschwindigkeit von 17 m³ je Stunde (bei 0° mit 76° mm) in den Reaktionsraum geleitet.

Die Eintrittstemperatur des Kohlenoxyds in den Reaktionssturm wurde mit dem elektrisch beheizten Vorwärmer 10 so eingestellt, daß nach inniger Durchmischung von Gas und Flüssigkeit eine Temperatur von 85 bis 88° erhalten wurde, was etwa in einer Höhe von 0,80 bis 1,20 m im Reaktionsraum der Fall war. Bei den durchgeführten Versuchen war die Temperatur über die Gesamtlänge des Reaktionssturmes konstant, d. h. die Wärmeableitung nach der Umgebung war kompensiert durch die bei der Reaktion entstehende Wärme.

Das getrocknete frische Kohlenoxyd wurde in dem Kompressor 11 komprimiert und mit Hilfe des automatisch arbeitenden Druckreglers 12 so viel dem Gasumlauf zugeführt, als durch die Bildung von Methylformiat Kohlenoxyd im Reaktionssturm verbraucht wurde.

Zusammen mit dem umlaufenden Gas trat das Methylformiat und ein seinem Partialdruck entsprechender Anteil an Methanol am oberen Ende des Dampfdomes 2 aus. Nach dem Durchgang durch den Kühler 13 wurde in dem Druckabscheider 14 das Gas

von der Flüssigkeit geschieden. Ersteres gelangte zur Gasumlaufpumpe 9 zurück, während die Flüssigkeit, bestehend aus Methylformiat und Methanol, durch das zwischen 14 und dem Entspannungsbehälter 15 angebrachte Ventil auf Normaldruck entspannt wurde. Bei Verwendung von reinem Kohlenoxyd und einem Arbeitsdruck von 30 at konnten in der vorstehend beschriebenen Anordnung 3,1 kg Methylformiat je Stunde im Dauerbetrieb hergestellt werden. Das Methylformiat fiel mit einem Gehalt von 38 bis 40% Methanol an.

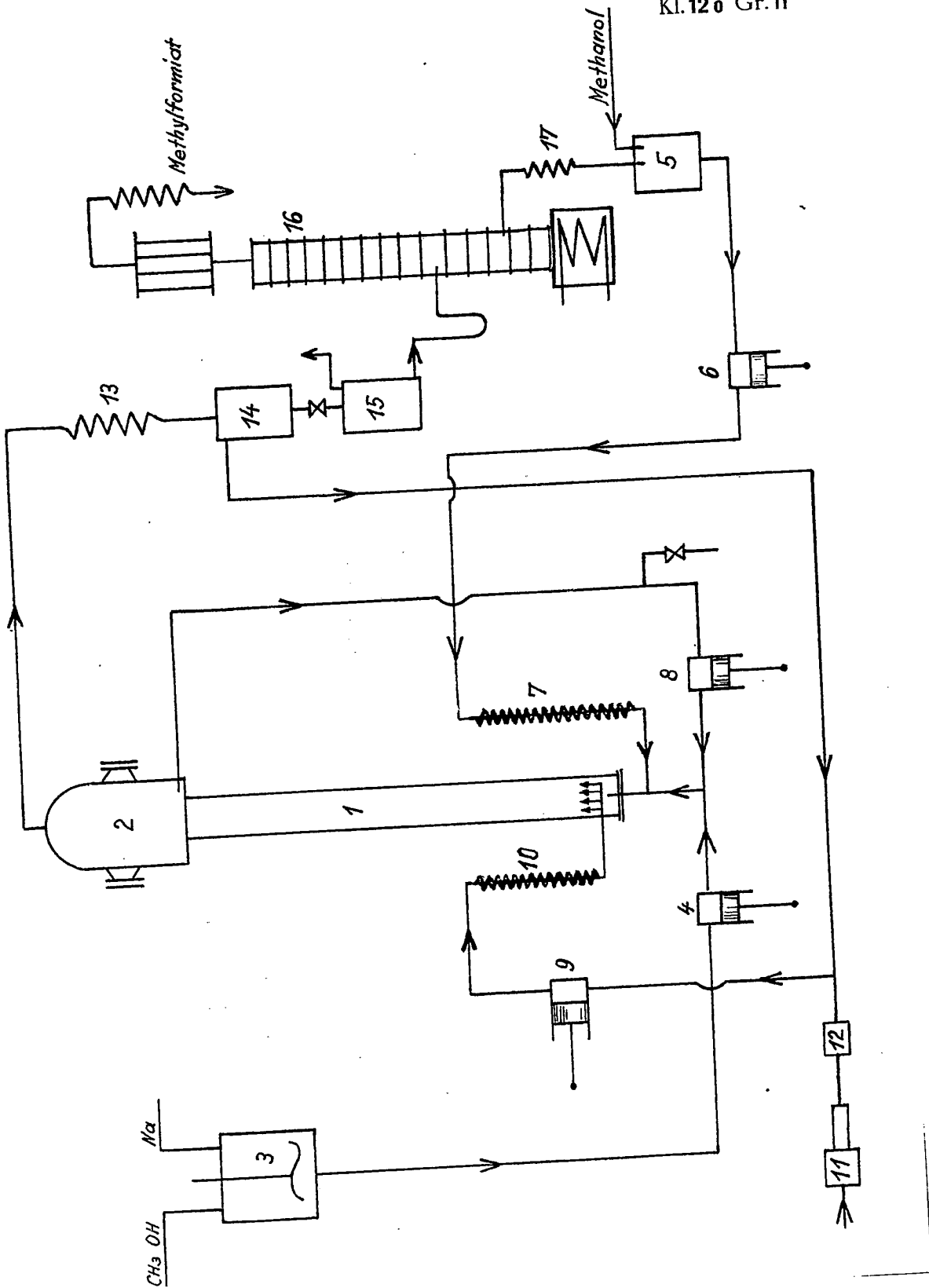
In zwei weiteren Versuchen wurde an Stelle von reinem Kohlenoxydgas ein Gemisch angewandt, welches aus 50% Wasserstoff und 50% Kohlenoxyd bestand. Hierbei war die Leistung des Reaktionssturmes bei 50 at Gesamtdruck 2,6 kg Methylformiat je Stunde mit einem Gehalt von 38% Methanol und bei Anwendung von 30 at 2,1 kg Methylformiat je Stunde mit einem Gehalt von 45% Methanol. Zur Trennung des Methylformiates von Methanol wurde das Flüssigkeitsgemisch in die Bödenkolonne 16 einlaufen gelassen und am Kopf derselben Methylformiat abgezogen. Das aus dem Reaktionssturm miteingeführte, nicht umgesetzte Methanol wurde am unteren Ende der Kolonne dampfförmig entnommen, im Kühler 17 kondensiert und dem Methanolbehälter 5 zugeleitet, von wo es mit Frischmethanol ergänzt in den Kreislauf zurückgelangte. Leider läßt sich die Bildung kleiner Mengen Natriumformiat in dem Reaktionsraum nicht vermeiden. Damit dieses sich nicht anreicherte, wurde ein Teil der umlaufenden Flüssigkeit kontinuierlich abgezogen und dementsprechend die Dosierung des Frischkatalysators geregelt.

Bei den durchgeführten Versuchen hat sich eine Katalysatorkonzentration von 1,6 bis 2,5% Natrium, bezogen auf die umlaufende Flüssigkeit, bewährt. Auch höhere Katalysatorkonzentrationen können mit Erfolg angewandt werden.

PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausbildung des Verfahrens des Patentes 863 046 zur Herstellung von Ameisensäurealkylestern durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit aliphatischen Alkoholen in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallen oder deren Alkoxyverbindungen unter Verzicht auf vollständige Umsetzung des vorhandenen Alkohols im kontinuierlichen Betriebe, wobei das Alkoholat im unverändert gebliebenen Alkohol gelöst bleibt und die Reaktionsbedingungen, insbesondere Druck und Temperatur, so gewählt werden, daß mindestens so viel des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, daß die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung gehalten und die Katalysatorlösung und das Kohlenoxyd kontinuierlich in einem besonderen Kreislauf geführt werden und hierbei gegebenenfalls die Katalysatorlösung zum Teil erneuert wird, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das Kohlenoxyd als auch die alkylalthaltige Katalysatorlösung im Gleichstrom in Richtung von unten nach oben durch das Umsatzgefäß geführt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



Erteilt auf Grund des Ersten Üb r l itungsges tzes vom 8. Juli 1949
(WIGBl. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

AUSGEGEBEN AM
15. JANUAR 1953



DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 863 046
KLASSE 12 0 GRUPPE 11
D 5815 IV d / 120

Dr.-Ing. Heinrich Brendlein, Wolfgang bei Hanau
ist als Erfinder genannt worden

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt/M.

Verfahren zur Herstellung von Estern der Ameisensäure
mit aliphatischen Alkoholen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 6. Dezember 1942 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 15. Mai 1952
Patenterteilung bekanntgemacht am 27. November 1952

Es ist bekannt, Ester der Ameisensäure derart herzustellen, daß man Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck auf Lösungen von Alkalimetallen bzw. Alkalialkylaten in Methylalkohol, Äthylalkohol u. dgl. einwirken läßt. Ähnlich wie Alkalimetalle verhalten sich auch Erdalkalimetalle bzw. deren Alkylate.

Die Aufarbeitung des so erhaltenen Reaktionsgemisches wurde dann derart vorgenommen, daß man den bei der Umsetzung gebildeten Ameisensäureester abdestillierte. Das zurückbleibende Gemisch von Alkylaten und unverändertem Alkohol wurde durch Zufügen von neuen Mengen Alkohol wieder erneut der Kohlenoxydbehandlung unterworfen. Beim Abdestillieren des gebildeten

Ameisensäureesters zeigte sich jedoch der Mißstand, daß das ursprünglich in Lösung befindliche Alkylat zusammen mit bei der Reaktion gebildetem Alkaliformiat auskristallisierte, wodurch der ganze Rückstand mehr oder weniger zu einer festen Masse erstarrte.

Das Wiederinlösungsbringen dieses festen Rückstandes durch Zugabe von frischem Alkohol erfordert einige Mühe. Jedenfalls ließ sich aber, vornehmlich aus den genannten Gründen, eine kontinuierliche Darstellung von Ameisensäureestern mit den bisherigen Hilfsmitteln nicht verwirklichen.

Die vorliegende Erfindung zeigt nun einen Weg, wie man die Ameisensäureesterherstellung auch

2

kontinuierlich durchführen kann. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß man bei der Herstellung von Estern der Ameisensäure mit aliphatischen Alkoholen durch Einwirkenlassen von Kohlenoxyd auf solche Alkohole in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallen oder deren Alkoxyverbindungen unter Verzicht auf vollständige Umsetzung des vorhandenen Alkohols im kontinuierlichen Betrieb bei dieser Arbeitsweise, bei der das Alkoholat im unverändert gebliebenen Alkohol gelöst bleibt, die Reaktionsbedingungen, insbesondere die des Druckes und der Temperatur, so wählt, daß mindestens so viel des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, daß die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung bleiben, wobei das Kohlenoxyd und die Alkylatlösung im Gegenstrom zur Umsetzung gebracht werden, während die Katalysatorlösung und das Kohlenoxyd kontinuierlich in einem besonderen Kreislauf geführt und hierbei gegebenenfalls die Katalysatorlösung zum Teil erneuert wird. Insbesondere empfiehlt es sich erfindungsgemäß, den Kohlenoxyddruck bzw. Partialdruck so niedrig zu wählen, daß genügend Methanol od. dgl. in der Reaktionsmischung vorhanden bleibt, um eine Abscheidung von festen Katalysatoren zu vermeiden. Erfindungsgemäß wird also bewußt der Nachteil mit in Kauf genommen, daß nicht der gesamte in das Reaktionsgefäß geförderte Alkohol umgesetzt wird.

Erfindungsgemäß werden den bisherigen Verfahren gegenüber mehrfache Vorteile erzielt; das ganze Verfahren kann in geschlossenem Kreislauf durchgeführt werden, ohne daß irgendwelche Störungen durch sich ausscheidende Alkylate zu befürchten wären. Durch die streng kontinuierliche Durchführbarkeit ist wiederum gewährleistet, daß der Betrieb einfach ist und, was bei der Ameisensäureherstellung von besonderer Wichtigkeit ist, genau überwacht und eingestellt werden kann. So kann insbesondere auch die Regenerierung und Wiederauffrischung der nach dem Abdestillieren von Ameisensäureester anfallenden Lösung von Alkylat in Alkohol in einfachster und zuverlässiger Weise durchgeführt werden. In diesem Falle ist es nämlich im allgemeinen erforderlich, den bei der Veresterung verbrauchten Alkohol zu ersetzen, gegebenenfalls frisches Natrium oder andere Katalysatoren zuzusetzen.

Um eine Anreicherung von gegebenenfalls bei der Reaktion sich bildenden Alkylformiaten im Kreislauf vorzubeugen, kann man auch kontinuierlich immer eine bestimmte Menge der nach dem Abtreiben von Ameisensäureester anfallenden Flüssigkeit abziehen und diese in einem besonderen Kreislauf mittels einer Fraktionierkolonne auf den betreffenden Alkohol aufarbeiten. Bei diesem besonderen Kreislauf empfiehlt es sich, vor der Destillation gegebenenfalls Wasser zuzusetzen, um eine Spaltung des in Lösung befindlichen Alkylats zu bewirken.

Die Bildung der Ameisensäureester läßt sich nur mit optimalen Ausbeuten durchführen, wenn auch

bei längerer Betriebsdauer die einzelnen Verfahrensstufen, insbesondere die Zusammensetzung, Geschwindigkeit usw. des alkylhaltigen Alkohols, genau auf der jeweils ermittelten optimalen Höhe gehalten wird. Dies läßt sich erfindungsgemäß in einfachster Weise erreichen. Dazu kommt noch, daß die Kohlenoxydabsorption zu Beginn der Formiatbildung am größten ist und mit zunehmendem Gehalt der Reaktionsflüssigkeit an Ester merklich abnimmt. Da aber erfindungsgemäß auf eine weitgehende Umsetzung bewußt verzichtet wird, verläuft die Kohlenoxydabsorption erfindungsgemäß mit praktisch gleichbleibender sehr hoher Geschwindigkeit, wodurch gerade die Apparateleistung günstig beeinflusst wird. Der eingangs erwähnte Nachteil der Erfindung, der also bewußt mit in Kauf genommen wird, erweist sich bei dieser Betrachtung ebenfalls als Vorteil.

Das vorliegende Verfahren kommt in Betracht für die Herstellung von Ameisensäureestern der aliphatischen Alkohole, wie z. B. Methylformiat, Äthylformiat, Butylformiat oder Amylformiat. Als Katalysatoren kommen in Frage Metalle der Alkali- oder Erdalkaligruppe oder auch deren Alkylate, und zwar einzeln oder in beliebigen Gemischen.

Durch die kontinuierliche Arbeitsweise ist es übrigens auch nach dem neuen Verfahren möglich, die CO-Absorption so zu leiten, daß an einer Reaktionszone die zusätzliche Heizung des Druckgefäßes ganz oder zum Teil erspart werden kann, da hier der Wärmebedarf durch die bei der Esterbildung frei gewordene Reaktionswärme gedeckt wird.

Da erfindungsgemäß auf eine quantitative Umsetzung verzichtet werden kann, kann man mit niedrigen Arbeitsdrücken auskommen und hat dadurch den Vorteil, daß wesentlich billigere und einfachere Apparate, Rohrleitungen, Kompressoren usw. verwendet werden können. Außerdem ist es erfindungsgemäß aber auch möglich, verhältnismäßig kohlenoxydarme Gase zu verwenden, wie z. B. Synthesegas oder Wassergas. Bei Verwendung von reinem oder höherprozentigem Kohlenoxyd kommt man erfindungsgemäß mit Arbeitsdrücken zwischen etwa 10 und 30 at aus.

Beispiel 1

In den Rührwerksbehälter 1 (vgl. Abb. 1) wird durch Lösen von 1 bis 2 % Natriummetall in trockenem Methanol eine Natriummethylatlösung in Methanol hergestellt, die mittels der Pumpe 2 in den Kohlenoxydabsorber 3 gepumpt wird. In dem Absorptionsraum herrscht ein Kohlenoxyddruck von 30 at. Es ist zweckmäßig, dafür zu sorgen, daß die in dem Absorber nach unten fließende Methylatlösung möglichst intensiv mit dem entgegenströmenden Kohlenoxyd in Berührung gebracht bzw. durchmischt wird.

Eine vorzügliche Wirkung dieser Art erreicht man, wenn man beispielsweise den Absorber mit Füllkörpern oder stückigem porösem Material füllt oder wenn man die Methylatlösung in den Gas-

raum hinein verdüst. Am Boden des Absorbers fließt die Reaktionsmischung, bestehend aus gebildetem Methylformiat, Methanol und Natriummethylat durch den Kühler 4 zu dem Abscheider 5.

5 Das getrocknete Kohlenoxyd tritt unter einem Druck von 30 at am unteren Ende des Absorbers ein, wird hier teilweise zu Methylformiat umgesetzt und verläßt den Absorber am oberen Ende, um in dem Kühler 6 und dem Abscheider 7 von dem mitgeführten Methylformiat größtenteils befreit zu werden. 10 Daran anschließend gelangt das Kohlenoxyd zur Gasumwälzpumpe 8 und beginnt seinen Kreislauf von neuem.

Durch die beiden Entspannungsventile 9 und 10 gelangt die aus 5 abfließende Reaktionsmischung und das in 7 abgeschiedene Methylformiat in den Hochbehälter 11, der unter normalem Druck steht.

Von hier aus läuft das Gesamtreaktionsgemisch kontinuierlich in die Destillationskolonne 12 und wird hier aufgearbeitet. Aus dem Kühler 13 fließt 20 reines Methylformiat ab, während aus der Blase 14 der Katalysator in überschüssigem Methanol gelöst wieder zur Pumpe 2 zurückfließt.

Da Spuren von Wasser innerhalb dieses Kreislaufprozesses einen Verbrauch an Katalysator bedeuten (es entsteht Natronlauge, die mit Kohlenoxyd Natriumformiat bildet) und es zuweilen nicht 25 möglich ist, Wasser vollkommen auszuschließen, besteht die Möglichkeit, bei 15 einen Teil des in Methanol gelösten Katalysators abzuzweigen und gesondert aufzuarbeiten. In diesem Falle ist es 30 erforderlich, daß der Pumpe 2 außer dem für die Esterbildung verbrauchten Methanol auch noch die entsprechende Menge frischer Katalysatorlösung 35 zugeführt wird.

Beispiel 2

In dem Rührwerksbehälter 1 (vgl. Abb. 2) wird durch Lösen von 1 bis 2% Natriummetall in 40 trockenem Methanol eine Natriummethylatlösung in Methanol hergestellt, die durch Pumpe 2 in den Kohlenoxydabsorber 3 eingepumpt wird. In diesem Absorber, der, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, größtenteils mit Flüssigkeit gefüllt ist, zirkulieren 45 bei einem Druck von 25 at Kohlenoxyd und in Methanol gelöster Katalysator im Gegenstrom. Die Katalysatorlösung wird durch die Flüssigkeitsumlaufpumpe 4 so im Kreislauf geführt, daß sie den Reaktionsturm von oben nach unten durchströmt. 50

Das Kohlenoxyd tritt unter einem Druck von 25 at am unteren Ende des Reaktionsturmes fein

verteilt in die Flüssigkeit ein und durchströmt diese von unten nach oben. Am Kopf des Absorbers 3 tritt das Kohlenoxyd, welches die dem Partialdruck des Methylformiates entsprechende Menge 55 Methylformiat gelöst enthält, aus und gelangt über den Kühler 5 zu dem Abscheider 6. Der Kohlenoxydumlauf wird so eingestellt, daß das gebildete Methylformiat möglichst schnell aus dem Reaktionsraum weggeführt wird. 60

In 6 sammelt sich der mitgeführte Ester an und wird durch das Entspannungsventil 7 kontinuierlich 65 abgezogen. Das nicht in Reaktion getretene Kohlenoxyd gelangt aus dem Abscheider 6 in die Gasumlaufpumpe 8 und von hier aus zurück in den Absorber.

Da Spuren von Wasser innerhalb dieses Kreislaufprozesses einen Verbrauch an Katalysator bedeuten (es entsteht Natronlauge, die mit Kohlenoxyd Natriumformiat bildet) und es zuweilen nicht 70 möglich ist, Wasser vollkommen auszuschließen, besteht die Möglichkeit, bei 9 einen Teil des in Methanol gelösten Katalysators abzuzweigen und gesondert aufzuarbeiten. In diesem Falle ist es 75 erforderlich, daß der Pumpe 2 außer dem für die Esterbildung verbrauchten Methanol auch noch die entsprechende Menge frischer Katalysatorlösung 80 zugeführt wird.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Estern der Ameisensäure mit aliphatischen Alkoholen durch Umsetzen von Kohlenoxyd mit solchen 85 Alkoholen in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallen oder deren Alkoxyverbindungen unter Verzicht auf vollständige Umsetzung des vorhandenen Alkohols im kontinuierlichen Betrieb, dadurch gekennzeichnet, daß man die 90 Reaktionsbedingungen, insbesondere die des Druckes und der Temperatur, so wählt, daß mindestens so viel des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, um die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung zu halten, wobei das Kohlenoxyd und die Alkylatlösung miteinander im Gegenstrom kontinuierlich im 95 Kreislauf geführt und hierbei zur Umsetzung gebracht werden, wobei man gegebenenfalls die Katalysatorlösung zum Teil erneuern kann. 100

Angezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 495 935, 588 763, 595 307, 450 122.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

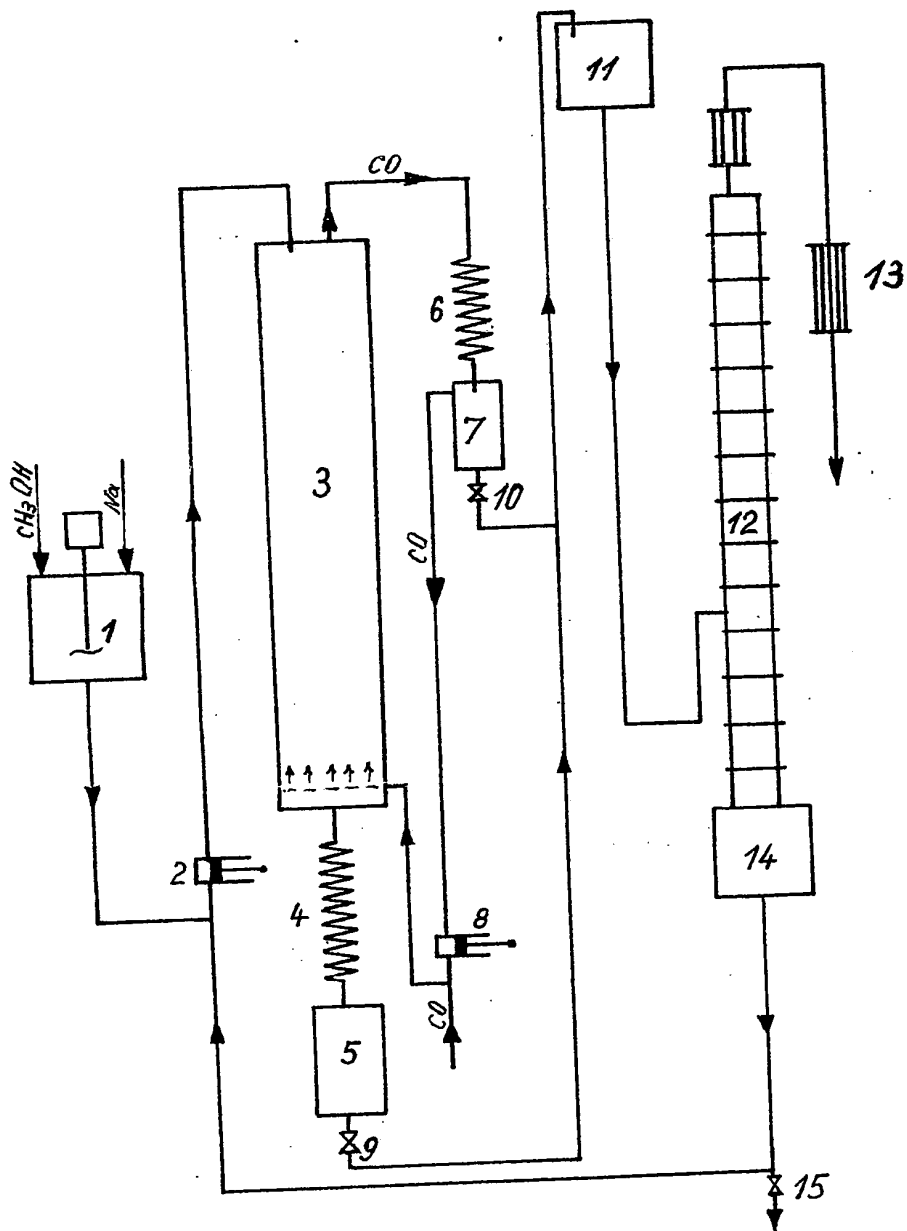


Abb. 1

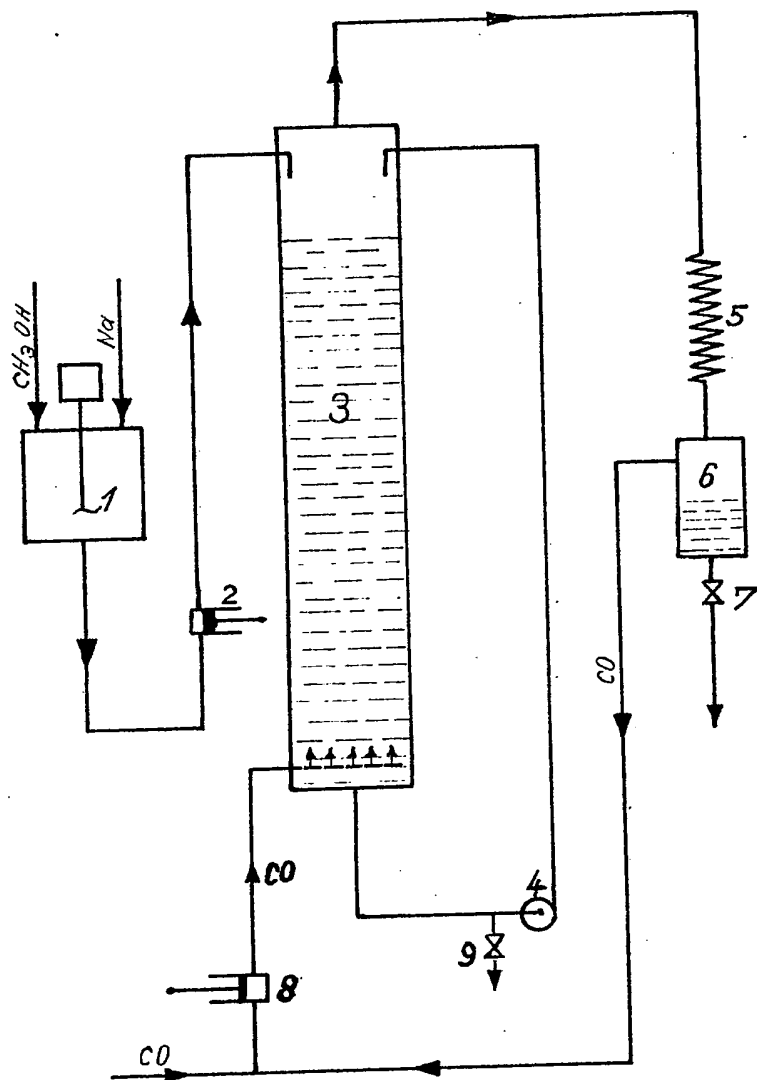


Abb. 2